



TITLE:

Production of aromatic compounds and functional carbon materials by pulse current pyrolysis of woody biomass(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Honma, Sensho

CITATION:

Honma, Sensho. Production of aromatic compounds and functional carbon materials by pulse current pyrolysis of woody biomass. 京都大学, 2015, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2015-05-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19196>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016-05-24に公開; 許諾条件により本文は2018-08-31に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	本間千晶
論文題目	Production of aromatic compounds and functional carbon materials by pulse current pyrolysis of woody biomass (木質バイオマスの通電加熱熱分解による芳香族化合物と有用炭素化物の製造)		
(論文内容の要旨)			
<p>木質バイオマスから化石資源代替となる基本化学物質を生産することに対する重要性が増しており、有用物質を高効率で得るための技術が求められている。その中でも熱分解は、短時間で効率的に原料バイオマスを化学変換することができる技術である。熱分解により、木質バイオマスから得られる熱分解残渣と液化物をともに有用物質として利用するためには、両者をそれぞれ効率的に生産し、活用できるシステムを開発する必要がある。本研究では、木質バイオマスからの有用物質の生産を目的として、通電加熱法による熱分解を試みた。機能性を有する熱分解残渣、および有用化学品を含む液化物を高収率で得るため、熱分解生成物の特性評価を行うとともに、熱分解条件が物質収支、熱分解残渣性状および液化物組成に及ぼす効果を解析した。その内容は以下の通りである。</p> <p>第1章では、熱分解により機能性炭素材料や有用化学品を生産するため、通電加熱法による熱分解条件が生成物の組成や熱分解残渣の性状に及ぼす影響をスギ材を用いて解析した。元素分析とFT-IRおよびラマンスペクトル測定により化学組成や構造の変化を検討した結果、熱処理温度が化学構造の変化に大きな影響を及ぼし、機能化を図る上で重要な因子となることが示された。これを基に、機能化に向けた試みとしてアンモニア吸着に適した熱分解条件を明らかにするとともに、得られた熱分解残渣の特性を明らかにした。液化物については、500℃では、フェノールやカテコール誘導体が主要生成物として生成するのに対し、800℃では、ナフタレンやフェナントレンなどの多環式芳香族炭化水素や、ベンゼン、トルエン、スチレンなどの単環式芳香族炭化水素が生成することを明らかにした。液化物の収率は、500℃付近で最大となった。</p> <p>第2章では、熱分解条件と熱分解残渣のアルカリ吸着能との関係を明らかにするため、トドマツ材及びセルロースを従来型の炭化装置により250～400℃の温度条件で、窒素及び空気雰囲気下で熱処理し、得られた熱分解残渣の化学構造とアンモニア、NaOH、NaHCO₃に対する吸着挙動の関係を解析した。空気雰囲気下での熱処理は窒素雰囲気下と比べアンモニア、NaOH、NaHCO₃の吸着に効果的であり、300℃付近で最大値が得られた。FT-IRスペクトルにより、空気雰囲気下で得られた熱分解残渣中により多くのカルボキシル基、ラクトンが存在することを見出した。元素分析の結果、空気雰囲気下での熱分解残渣は水素、酸素含有量がより多く、炭素含有量が少なかった。これは300℃以下の温度域において、脱水と同時に脱水素、カルボキシル基生成等が進行したためと推察された。上記の挙動はトドマツ材、セルロースともほぼ同様であった。</p> <p>第3章では、スギ材の通電加熱法による急速熱分解時の触媒条件が、熱分解残渣と</p>			

液化物の組成に及ぼす影響について検討した。熱分解残渣－触媒複合物の性状を分析した結果、木粉と Fe_3O_4 を混合比＝1:1 (W/W)で800℃処理した場合、触媒周囲の木質由来組織にミクロ黒鉛層が観察された。触媒種によってミクロ黒鉛層が観察されない場合もあったことから、触媒添加が木質の構造変化に影響を及ぼしたものと考えられた。部分黒鉛化は導電性等の物性と関係することから、触媒添加および800℃付近での急速熱分解が、熱分解残渣の機能化に寄与すると考えられた。熱分解液化物については、 Fe_3O_4 や TiO_2 などの触媒添加により液化物組成比が顕著に変化することが明らかとなり、800℃処理ではナフタレンなど一部の芳香族化合物の組成比が増大する傾向が示された。触媒を添加した場合においても、一定の液化物収量が得られていることから、触媒を適当量バイオマスに配合し、急速熱分解を行うことが、一部の芳香族化合物を高含量で得る条件となり得ると考えられた。

第4章では、熱分解温度や原料の違いが生成物の組成に及ぼす影響を把握するため、もみ殻、トドマツ材、セルロースを通電加熱法での熱分解試験に供し、生成物組成を比較した。熱分解温度を300～800℃まで変化させて通電加熱実験を行った結果、液化物含有率は全サンプルにおいて500～600℃で最大となった。もみ殻の液化物含有率が最も低く、含有する無機成分が液化物生成と炭素化の抑制、もしくはガス化の促進といった影響を及ぼした可能性が考えられた。もみ殻、トドマツ材、セルロースの熱分解液化物においては、処理温度、原料由来の主要成分組成、無機成分組成が多環芳香族炭化水素組成、レボグルコサン含有量などに大きく影響を及ぼした。今後植物バイオマスを原料として有用物質の選択的な生成を図る上で、熱分解条件、触媒の検討が必要であるが、原料由来の無機成分組成を適切に利用することも、重要な手段になり得ると考えられた。

以上のように、本研究の結果、通電加熱熱分解により木質バイオマスから芳香族炭化水素などの有用な化学品やアンモニアなどのアルカリを吸着する熱分解残渣が得られ、その生成率や構造は、熱分解温度や原料バイオマスに強く依存することが明らかとなった。また、 Fe_3O_4 や TiO_2 などの触媒の利用により、より低い処理温度条件で芳香族炭化水素などの有用化学品が高収率で生産可能であることが明らかとなった。さらに、 Fe_3O_4 の添加により、触媒周囲の木質由来組織にミクロ黒鉛層が観察され、熱分解残渣の機能化に触媒存在下での通電加熱熱分解が有用であることを示した。通電加熱熱分解の未利用バイオマスへの適用も試み、もみ殻の熱分解液化物、無機成分を含む熱分解残渣に関する新たな知見が得られた。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

木質バイオマスからの有用物質の生産は持続的人類社会の構築に重要な課題である。木質バイオマスの変換法の一つである熱分解法では、有用物質を高効率で生産する新たな技術開発が求められていた。本研究は、新たな熱分解法として通電加熱法を選び、熱分解条件が及ぼす分解物の物質収支や構造特性への影響を詳細に解析するとともに、未利用バイオマス資源への応用を検討したものであり、評価できる点として以下の5点をあげることができる。

- (1) 300℃～800℃の通電加熱熱分解において、処理温度が熱分解残渣の性状に大きな影響を及ぼし、熱分解残渣のアンモニア吸着能が500℃において最大になることを示した。
- (2) 500℃での通電加熱熱分解ではフェノールやカテコール誘導体が主要液化物として生成するのに対し、800℃では多環式および単環式芳香族炭化水素が生成することを明らかにするとともに、 Fe_3O_4 や TiO_2 などの触媒を共存させることにより、これらの有用化学品の生成温度を低下できることを示した。
- (3) 空気雰囲気下、300℃以下の温度域の熱分解において、脱水と同時に脱水素、カルボキシル基生成等が進行し、その結果生成したカルボキシル基やラク톤の存在がアンモニア及びアルカリ吸着に効果的であることを見出した。
- (4) 800℃での通電加熱熱分解において、 Fe_3O_4 を触媒として添加することにより、熱分解残渣の黒鉛化による機能化が促進される可能性があることを示した。
- (5) もみ殻に対して通電加熱熱分解を適用した結果、無機成分が液化物生成と炭素化の抑制、あるいはガス化の促進などに影響を及ぼす可能性を初めて明らかにし、今後植物バイオマスを原料とした熱分解による有用物質の生産において、無機成分組成の適切な利用が重要であることを示した。

以上のように、本論文は木質バイオマスの新たな熱分解方法として通電加熱熱分解を適用し、温度条件や触媒を適切に選択することにより種々の有用物質を効率的に生産できることを初めて示すとともに、未利用バイオマス資源への応用を試みたものであり、バイオマス変換学、木材化学および木質材料学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成27年4月17日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）